

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-111349

(P2004-111349A)

(43) 公開日 平成16年4月8日(2004. 4. 8)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40 A	5 H O 2 4
HO 1 G 9/038	HO 1 M 10/40 B	5 H O 2 9
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02 D	5 H O 5 0
HO 1 M 4/06	HO 1 M 4/06 W	
HO 1 M 4/40	HO 1 M 4/40	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-95689 (P2003-95689)	(71) 出願人	000002200
(22) 出願日	平成15年3月31日 (2003. 3. 31)		セントラル硝子株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2002-213227 (P2002-213227)		山口県宇部市大字沖宇部5 2 5 3番地
(32) 優先日	平成14年7月23日 (2002. 7. 23)	(74) 代理人	100108671
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 西 義之
		(72) 発明者	辻岡 章一
			埼玉県川越市今福中台2 8 0 5番地 セン
			トラル硝子株式会社化学研究所内
		(72) 発明者	高瀬 浩成
			埼玉県川越市今福中台2 8 0 5番地 セン
			トラル硝子株式会社化学研究所内
		F ターム (参考)	5H024 AA01 AA02 AA07 AA09 AA11
			AA12 BB07 FF11 FF38 HH02
			HH04
			最終頁に続く

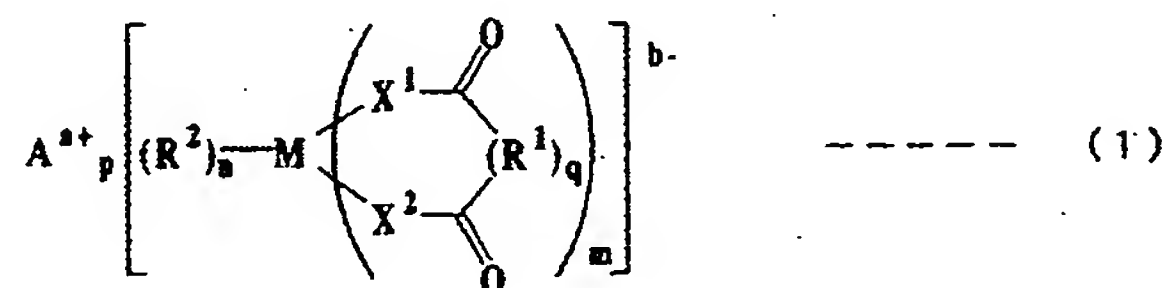
(54) 【発明の名称】 電気化学デバイスの溶媒分解抑制方法及びそれを用いた電気化学デバイス

(57) 【要約】

【課題】 リチウム電池、リチウムイオン電池、電気二重層キャパシタ、湿式太陽電池等の非水電解液電気化学デバイスを安定に作動させるための溶媒分解抑制方法及びそれを利用した非水電解液電気化学デバイスを提供する。

【解決手段】 負極、正極、セパレータ及び溶媒として負極上で2 V (対Li/Li⁺) 以下の電位において分解する溶媒を含む非水電解液またはゲル電解質を有する電気化学デバイスにおいて、非水電解液中またはゲル電解質中に、一般式(1)で示される化学構造式よりなる化合物を添加する。

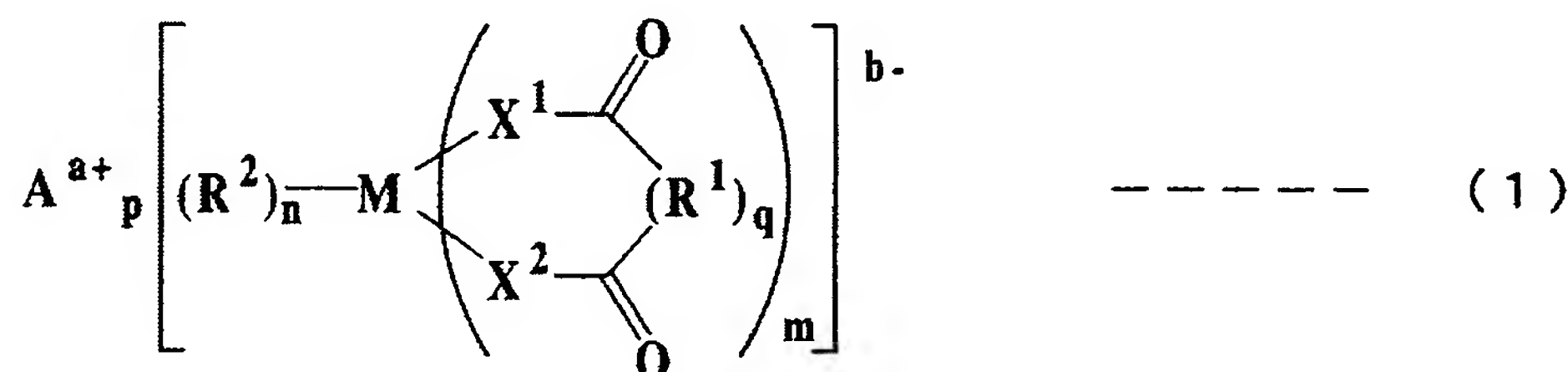
【化1】



【選択図】 なし

【請求項1】

【化1】



【請求項2】

【請求項3】

【請求項4】

【請求項5】

請求項 3 記載のリン酸エステルが、トリアルキルリン酸であることを特徴とする請求項 1

～ 3 のいずれかに記載の電気化学デバイスの溶媒分解抑制方法。

【請求項 6】

請求項 3 記載のエーテルが、テトラヒドロフラン誘導体であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の電気化学デバイスの溶媒分解抑制方法。

【請求項 7】

請求項 1 記載の負極が、炭素、リチウム、またはリチウムと合金化する金属より選ばれるものであることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の非水電解液電気化学デバイスの溶媒分解抑制方法。

【請求項 8】

請求項 1 記載の負極が、黒鉛であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の非水電解液電気化学デバイスの溶媒分解抑制方法。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の方法で処理した非水電解液を用いた電気化学デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解液またはそれを含むゲル電解質をイオン媒体として構成されるリチウム電池、リチウムイオン電池、電気二重層キャパシタ、湿式太陽電池等の非水電解液電気化学デバイスを安定に作動させるための溶媒分解抑制方法及びそれを利用した非水電解液電気化学デバイスに関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

近年の携帯機器の発展に伴い、その電源として電池やキャパシタのような電気化学的現象を利用した電気化学デバイスの開発が盛んに行われるようになった。また、電源以外の電気化学デバイスとしては、電気化学反応により色の変化が起こるエレクトロクロミックディスプレイ（ECD）が挙げられる。

【0003】

それらの中でも特に負極に炭素材料を用いたリチウムイオン二次電池は、高電圧、高エネルギー密度を有し、安全性、サイクル特性にも比較的優れていることから、各種携帯電子機器用の電源として、近年急速に実用化が進んでいる。

【0004】

負極の炭素材料としては、黒鉛、難黒鉛化性炭素（ハードカーボン）、コークスなどが用いられる。特に天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛材料が他の炭素材料に比べ結晶性が高いため放電時の電位平坦性に優れ、放電容量や放電エネルギー密度が高く、真密度がきわめて高いので電極の充填密度を高められるという利点を持っており現在最も多く使用されている。一方、電解液としては使用可能な電位窓の広い各種の非水溶媒が使用される。この非水溶媒の選択により電気化学デバイスに種々の特性を付与することが可能となる。例えば、融点の低い溶媒を用いれば－30℃以下の低温でのデバイスの作動を可能にすることができし、熱安定性の高い溶媒を用いれば耐熱性の高いデバイスを構築することもできるし、また、難燃性の溶媒を用いれば難燃性で安全性の高いデバイスになる。しかしながら、実際に使用される非水溶媒は一部の炭酸エステル類に限られているのが実状である。その理由としては電気化学デバイスの電極上でこれらの非水溶媒と電極活物質の反応が起こることが挙げられる。特にリチウムイオン電池の場合はエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の非水溶媒のみが主溶媒として利用されるにとどまっている。低融点のプロピレンカーボネート、不燃性のトリメチルリン酸、低粘度、高誘電率のアセトニトリル、γ-ブチロラクトン等は使用すればかなり興味深い特性を発現すると予想されるが、どれも負極上で反応するため使用することができない（非特許文献 1、非特許文献 2）。電気化学デバイスの特性向上のため、これらの溶媒を使用することが望まれ、電極の表面処理、電解液の添加剤等

—

【非特許文献 1】

【非特許文献2】

【非特許文献 3】

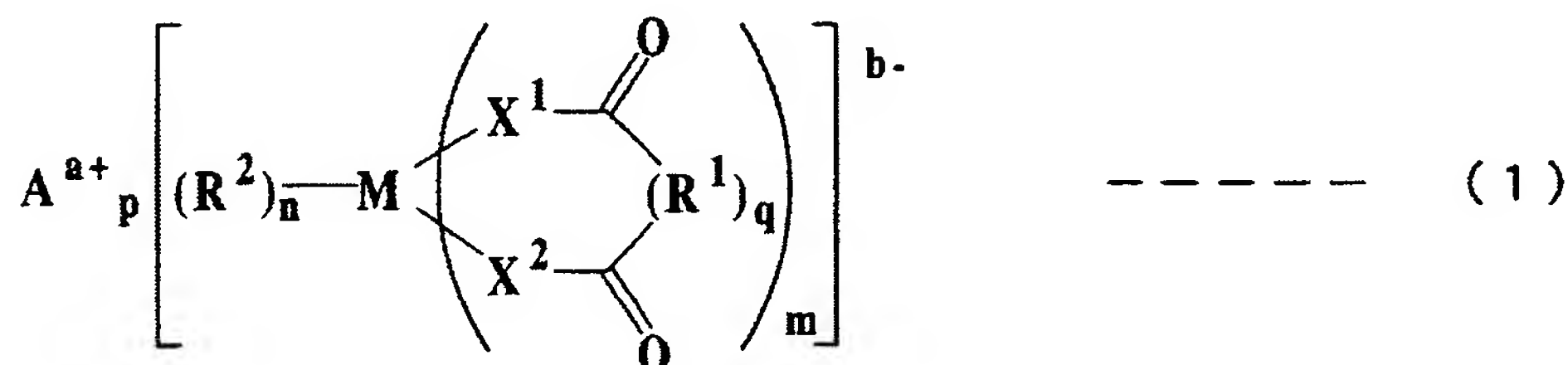
【 0 0 0 6 】

10

【 0 0 0 7 】

20

【化 2】



40

50

【 0 0 1 1 】

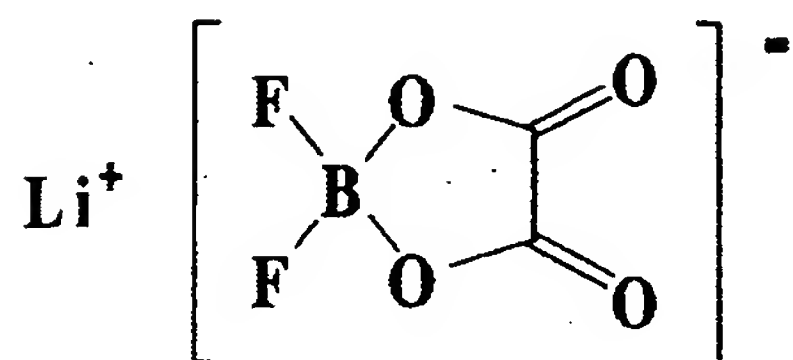
以下に、本発明をより詳細に説明する。

【 0 0 1 2 】

ここで、まず本発明で使用される一般式 (1) で示される添加剤の具体例を次に示す。

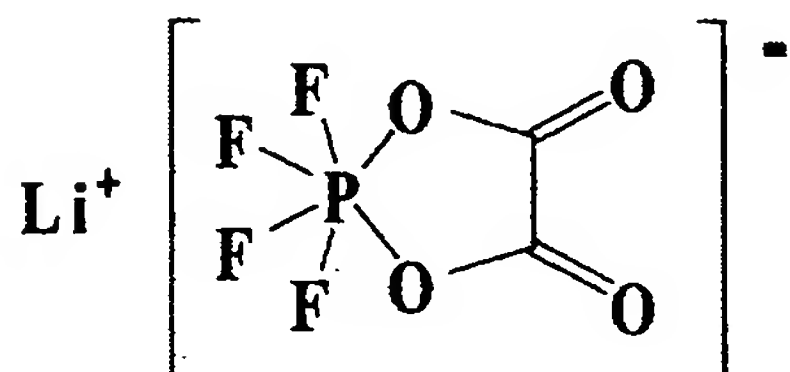
【 0 0 1 3 】

【化 3】



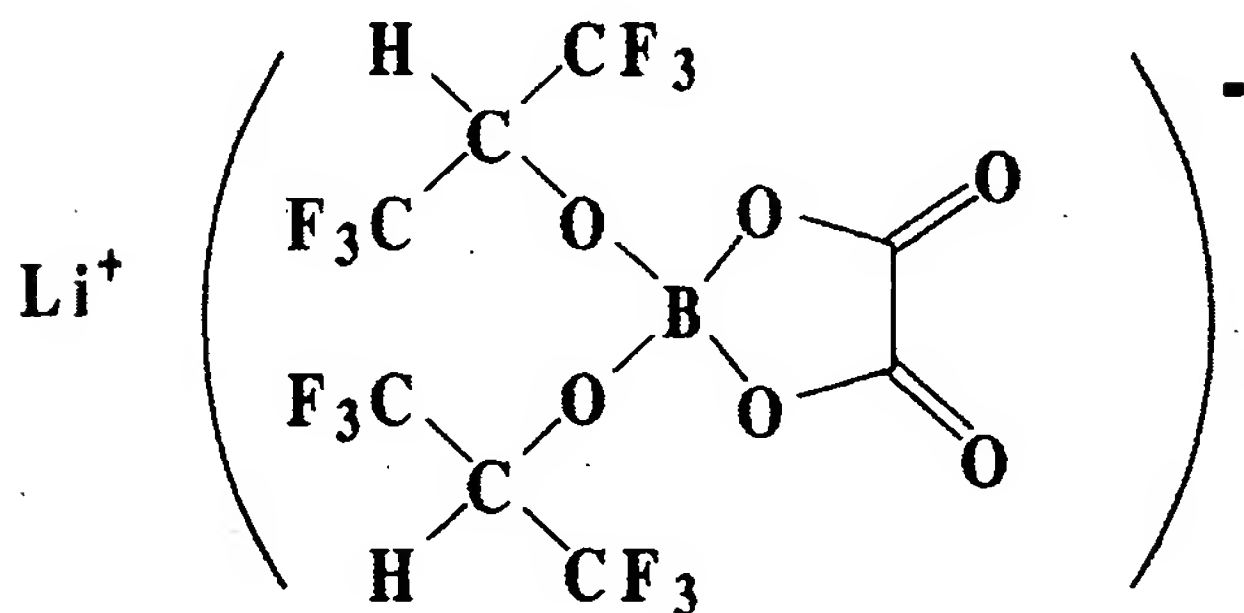
【 0 0 1 4 】

【化 4】



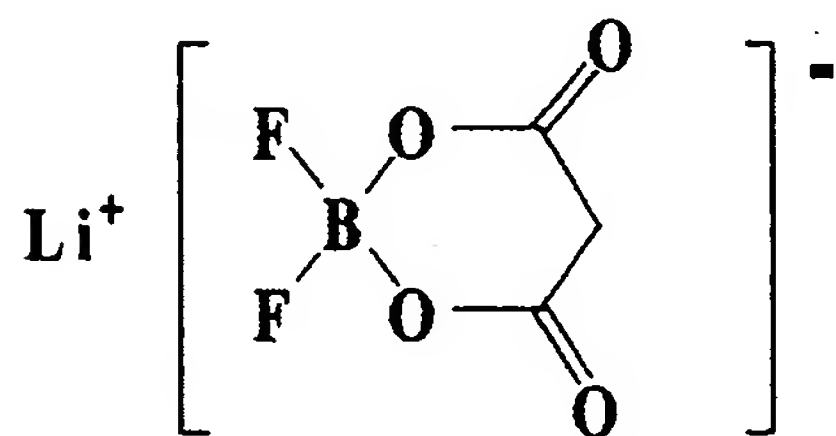
【 0 0 1 5 】

【化 5】



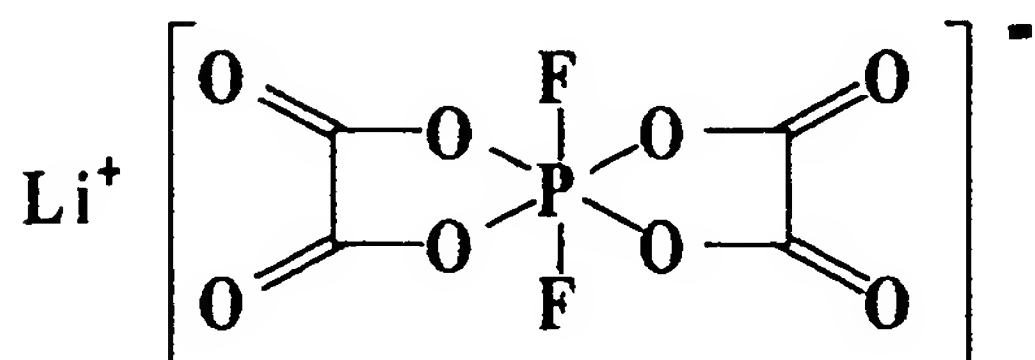
【 0 0 1 6 】

【化 6】



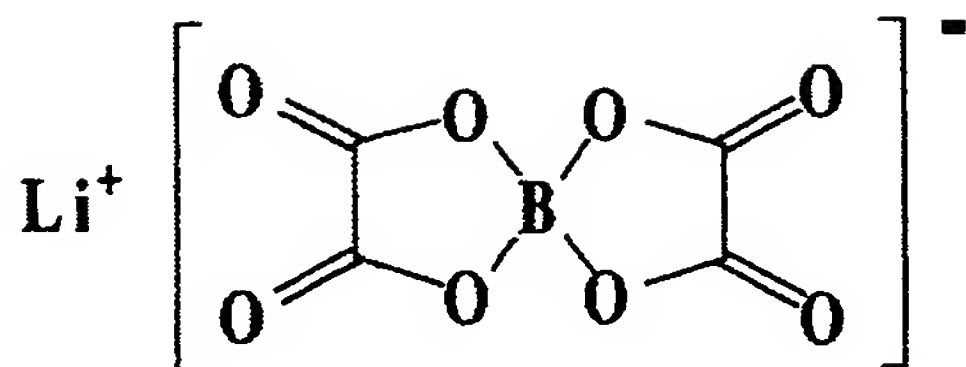
【 0 0 1 7 】

【化 7】



【0018】

【化8】



【0019】

ここでは A^{a+} としてリチウムイオンを挙げているが、リチウムイオン以外のカチオンとして、例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、セシウムイオン、銀イオン、亜鉛イオン、銅イオン、コバルトイオン、鉄イオン、ニッケルイオン、マンガンイオン、チタンイオン、鉛イオン、クロムイオン、バナジウムイオン、ルテニウムイオン、イットリウムイオン、ランタノイドイオン、アクチノイドイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラメチルアンモニウムイオン、トリエチルメチルアンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、イミダゾリウムイオン、エチルメチルイミダゾリウムイオン、水素イオン、テトラエチルホスホニウムイオン、テトラメチルホスホニウムイオン、テトラフェニルホスホニウムイオン、トリフェニルスルホニウムイオン、トリエチルスルホニウムイオン、等も利用される。

【0020】

リチウム電池での使用を考慮した場合、リチウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオンが好ましい。 A^{a+} のカチオンの価数 a は、1 から 3 が好ましい。3 より大きい場合、結晶格子エネルギーが大きくなるため、溶媒に溶解することが困難になるという問題が起こる。そのため溶解度を必要とする場合は 1 がより好ましい。アニオンの価数 b も同様に 1 から 3 が好ましく、特に 1 がより好ましい。カチオンとアニオンの比を表す定数 p は、両者の価数の比 b/a で必然的に決まってくる。

【0021】

本発明で用いる一般式 (1) の添加剤は、イオン性金属錯体構造を採っており、その中心となる M は、遷移金属、周期律表の I I I 族、I V 族、または V 族元素から選ばれる。好ましくは、Al、B、V、Ti、Si、Zr、Ge、Sn、Cu、Y、Zn、Ga、Nb、Ta、Bi、P、As、Sc、Hf、または Sb のいずれかであり、さらに好ましくは、Al、B、または P である。種々の元素を中心の M として利用することは可能であるが、Al、B、V、Ti、Si、Zr、Ge、Sn、Cu、Y、Zn、Ga、Nb、Ta、Bi、P、As、Sc、Hf、または Sb の場合、比較的合成も容易であり、さらに Al、B、または P の場合、合成の容易性のほか、低毒性、安定性、コストとあらゆる面で優れた特性を有する。

【0022】

次に、本発明で用いる添加剤（イオン性金属錯体）の特徴となる配位子の部分について説明する。以下、ここでは M に結合している有機または無機の部分を配位子と呼ぶ。

【0023】

一般式 (1) 中の R^1 は、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン、 $C_1 \sim C_{10}$ のハロゲン化アルキレン、 $C_4 \sim C_{10}$ のアリーレン、または $C_4 \sim C_{10}$ のハロゲン化アリーレンから選ばれるものよりなるが、これらのアルキレン及びアリーレンは、その構造中に置換基、ヘテロ原子を持ってもよい。具体的には、アルキレン及びアリーレン上の水素の代わりにハロゲン、鎖状又は環状のアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホニル基、アミノ基、シアノ基、カルボニル基、アシル基、アミド基、水酸基、また、アルキレン及びアリーレン上の炭素の代わりに、窒素、イオウ、酸素が導入された構造等を挙げることができる。さらには、複数存在する R^1 は、それぞれが結合して

もよく、例えば、エチレンジアミン四酢酸のような配位子を挙げることができる。

【0024】

R^2 は、ハロゲン、 $C_1 \sim C_1$ のアルキル、 $C_1 \sim C_1$ のハロゲン化アルキル、 $C_4 \sim C_2$ のアリール、 $C_4 \sim C_2$ のハロゲン化アリール、または $X^3 R^3$ でより選ばれるものからなるが、これらも R^1 と同様にアルキル及びアリールその構造中に置換基、ヘテロ原子を持ってもよく、また複数個存在する R^2 は、それぞれが結合して環を形成してもよく、好ましくは電子吸引性の基がよく、特にフッ素がよい。 R^2 がフッ素の場合、溶解度の向上する。

【0025】

X^1 、 X^2 、 X^3 は、それぞれ独立で O、S、または NR^4 であり、これらのヘテロ原子を介して配位子が M に結合する。ここで、O、S、N 以外で結合することは、不可能ではないが合成上非常に煩雑なものとなる。この化合物の特徴として同一の配位子内に X^1 と X^2 による M との結合があるため、これらの配位子が M とキレート構造を構成している。このキレートの効果により、この化合物の耐熱性、化学的安定性、耐加水分解性が向上している。この配位子中の定数 q は 0 または 1 であるが、特に、0 の場合はこのキレートリングが五員環になるため、キレート効果が最も強く発揮され安定性が増すため好ましい。

【0026】

R^3 、 R^4 は、それぞれ独立で、水素、 $C_1 \sim C_1$ のアルキル、 $C_1 \sim C_1$ のハロゲン化アルキル、 $C_4 \sim C_2$ のアリール、 $C_4 \sim C_2$ のハロゲン化アリールで、これらのアルキル及びアリールその構造中に置換基、ヘテロ原子を持ってもよく、また複数個存在する R^3 、 R^4 はそれぞれが結合して環を形成してもよい。

【0027】

また、ここまでに説明した配位子の数に関する定数 m および n は、中心の M の種類によって決まってくるものであるが、 m は 1 から 4、 n は 0 から 8 が好ましい。

【0028】

これらの一般式 (1) で示される添加剤を溶媒として負極上で 2 V (対 Li/Li^+) 以下の電位において分解する溶媒を含む非水電解液に添加混合する方法により、負極活物質上での溶媒等の分解反応を抑制し、その使用を可能とすることにより低温放電特性やハイレート放電特性、安全性等において優れた電気化学デバイスを提供することができる。

【0029】

本発明において、一般式 (1) で示される添加剤が負極表面でわずかに分解した際に、詳細な成分は明らかでないが負極表面上にイオンの移動を妨げることのない皮膜が形成され、分解されやすい溶媒がカチオンに配位してカチオンと共に負極活物質表面に到達することを防止して、カチオンのみを通過させることにより溶媒の分解を抑制するものと推測される。また、このとき一般によく使用される負極表面に皮膜を形成する添加剤、例えば、ビニレンカーボネート、エチレンサルファイト等は多量に添加すると電池反応に効率低下等の悪影響を及ぼすため、使用量に限界がある。しかし、本発明で用いる添加剤は、この添加剤自体がイオン伝導性と十分な耐酸化還元性を持ち、電解質としても作用するため、かなりの高濃度まで添加することが可能であり、添加濃度の上限としては、電解液中に 60 wt % 程度使用しても問題ない。これ以上の濃度になると電解液の粘度が上昇しすぎるため、レート特性等に悪影響を及ぼす懸念がある。このように高濃度で 사용할ことによりサイクルを繰り返した際、効果の持続性に優れている。本発明で用いる添加剤は、非水電解液中に 0.01 wt % 以上、好ましくは 0.1 wt % 以上となるように含有させるのがよく、好適には、1 ~ 60 wt % の範囲である。0.01 wt % より低い濃度では溶媒の分解を抑制する効果が十分に発揮できない。

【0030】

本発明において、負極上で 2 V (対 Li/Li^+) 以下の電位において分解する非水溶媒としては、炭酸エステル類、リン酸エステル類、エーテル類、カルボン酸エステル類、スルホン酸エステル、ニトリル類、イオン性液体類等が挙げられるが、具体例としてはプロピレンカーボネート、トリメチルリン酸、トリエチルリン酸、トリフェニルリン酸、テト

10

20

30

40

50

ラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、酢酸エチル、酢酸ブチル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジメチルサルファイト、アセトニトリル、ブチロニトリル、テトラフルオロホウ酸メチルエチルイミダゾリウム、トリフルオロメタンスルホン酸メチルエチルイミダゾリウム、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドメチルエチルイミダゾリウム等、及びこれらの一部が置換されたものが挙げられる。これらの置換は特に限定するものではないが、アルキル基、フェニル基、フッ素、塩素、ヘテロ原子で行うことができる。また、これらの負極上で2V(対Li/Li⁺)以下の電位において分解する非水溶媒に分解が起こりにくいエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等を混合して使用するのが電気化学デバイスの特性向上のためにさらに好ましい。

【0031】

本発明において、電解液の成分の一つである電解質としては、LiClO₄、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂C₂F₅)₂、LiC(SO₂CF₃)₃等の非水電解液の電解質として常用されているものを用いればよい。ここでは電解質としてリチウム塩を挙げているが、リチウムイオン以外のカチオンが必要とされる場合はその用途に合ったカチオンを有する電解質を使用すればよい。これら電解質は非水溶媒中に0.1から2.5モル/dm³の濃度となるように溶解するのが好ましい。また、電解質は1種類でも2種類以上であってもよい。さらに、ここまでに説明した電解液にポリマーなどのゲル化剤を入れ、擬固体状のゲル電解質として使用することも可能である。例えば、ゲル化剤としてはポリエチレンオキシドを主鎖または側鎖に持つポリマー、ポリビニリデンフロライドのホモポリマーまたはコポリマー、メタクリル酸エステルポリマー、ポリアクリロニトリルなどが挙げられる。

【0032】

負極活物質としては、特に限定されないが、リチウム電池の場合、リチウム金属やリチウムと他の金属との合金および金属間化合物が使用される。また、リチウムイオン電池の場合、ポリマー、有機物、ピッチ等を焼成して得られたカーボンや人造黒鉛、天然黒鉛、金属酸化物等のインターカレーションと呼ばれる現象を利用した材料が使用される。特に天然黒鉛や人造黒鉛といった結晶性の高いカーボン材料において本発明の方法を適用するときに溶媒分解の抑制効果が大きい。

【0033】

正極活物質としては、特に限定されないが、リチウム電池及びリチウムイオン電池の場合、例えば、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMnO₂、LiMn₂O₄、LiFePO₄等のリチウム含有酸化物、TiO₂、V₂O₅、MoO₃等の酸化物、TiS₂、FeS等の硫化物、あるいはポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリアニリン、およびポリピロール等の導電性高分子が使用される。

【0034】

電解液を保持するセパレータとしては、ポリオレフィンの不織布や多孔性フィルムなどを用いればよい。

【0035】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はかかる実施例により限定されるものではない。

【0036】

実施例1

プロピレンカーボネート中にLiPF₆を1.0mol/lの濃度で溶解した溶液を調製した。この溶液中に下記の構造を有するホウ酸リチウム誘導体を1.5wt%となるように添加した電解液を調製した。

【0037】

【化9】

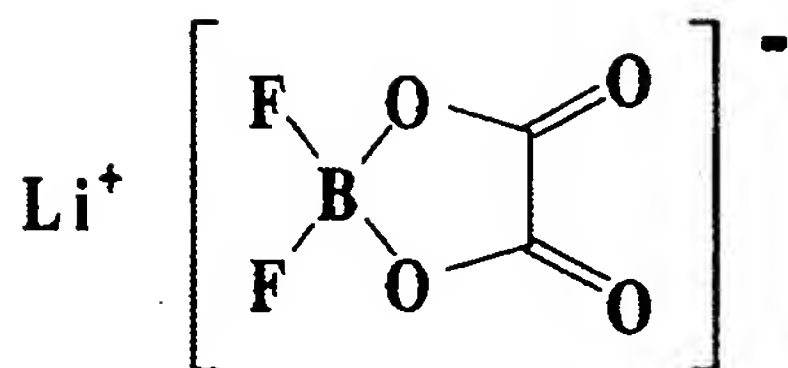
10

20

30

40

50



【0038】

次に、この電解液を用いて天然黒鉛を作用極、金属リチウムを対極及び参照極とした半電池を作製し、実際に電池の充放電試験を実施した。試験用セルは以下のように作製した。

【0039】

天然黒鉛粉末90重量部に、バインダーとして10重量部のポリフッ化ビニリデン（PVDF）を混合し、さらにN，N-ジメチルホルムアミドを添加し、スラリー状にした。このスラリーを銅箔上に塗布して、150℃で12時間乾燥させることにより、試験用負極体とした。そして、ポリエチレン製多孔質セパレータに電解液を浸み込ませてセルを組み立てた。

【0040】

次に、以下のような条件で定電流充放電試験を実施した。充電、放電ともに電流密度0.35 mA/cm²で行い、充電は、0.0 V、放電は、2.5 Vまで、試験温度は25℃で行った。その結果、充放電が可能であり、天然黒鉛の重量基準で第1回目の充電容量として364 mAh/g、放電容量として308 mAh/gという値が得られた。

【0041】

実施例2

実施例1で調製したものと同様の電解液を用いて天然黒鉛を負極、LiCoO₂を正極としたリチウムイオン電池を作製して、充放電試験を実施した。

【0042】

天然黒鉛を用いた負極は実施例1と同様の方法により作製した。また、正極は次のようにして作製した。LiCoO₂粉末90重量部に、バインダーとして5重量部のポリフッ化ビニリデン（PVDF）、導電材としてアセチレンブラックを5重量部混合し、さらにN，N-ジメチルホルムアミドを添加し、ペースト状にした。このペーストをアルミニウム箔上に塗布して乾燥させることにより、試験用正極体とした。そして、ポリエチレン製セパレータに電解液を浸み込ませてセルを組み立てた。

【0043】

次に、以下のような条件で定電流充放電試験を実施した。環境温度25℃で充電、放電ともに電流密度0.35 mA/cm²で行い、充電は、4.2 V、放電は、3.0 Vまで行った。その結果、500回充放電を繰り返したが500回目の容量は初回の88%という結果が得られた。

【0044】

実施例3

プロピレンカーボネート20 vol%とエチレンカーボネート10 vol%とエチルメチルカーボネート70 vol%の混合溶媒中にLiPF₆を1.0 mol/lの濃度で溶解した溶液を調製した。この溶液中に実施例1と同様の構造を有するホウ酸リチウム誘導体を0.5 wt%となるように添加した電解液を調製した。

【0045】

次に、この電解液を用いて実施例1と同様に天然黒鉛を作用極、金属リチウムを対極及び参照極とした半電池を作製し、実際に電池の充放電試験を実施した。

【0046】

その結果、充放電が可能であり、天然黒鉛の重量基準で第1回目の充電容量として385 mAh/g、放電容量として294 mAh/gという値が得られた。

【0047】

10

20

30

40

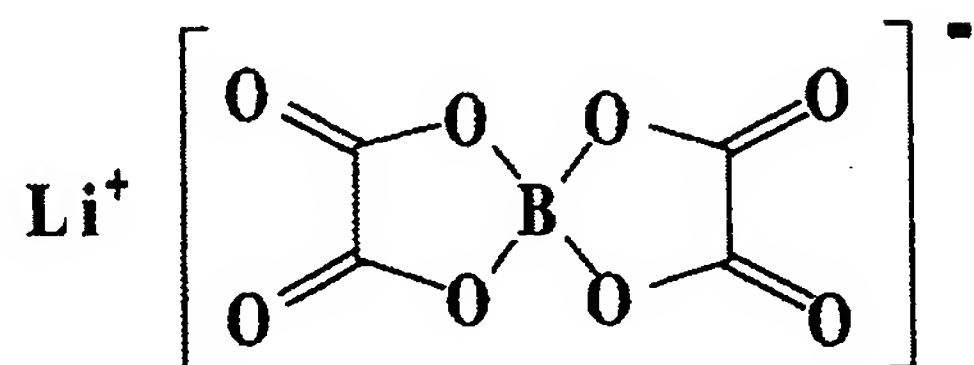
50

実施例 4

プロピレンカーボネート中に LiPF_6 を 1.0 mol/l の濃度で溶解した溶液を調製した。この溶液中に下記の構造を有するホウ酸リチウム誘導体を 1.0 wt\% となるように添加した電解液を調製した。

【0048】

【化10】



【0049】

次に、この電解液を用いて実施例1と同様に天然黒鉛を作用極、金属リチウムを対極及び参照極とした半電池を作製し、実際に電池の充放電試験を実施した。その結果、充放電が可能であり、天然黒鉛の重量基準で第1回目の充電容量として 382 mAh/g 、放電容量として 298 mAh/g という値が得られた。

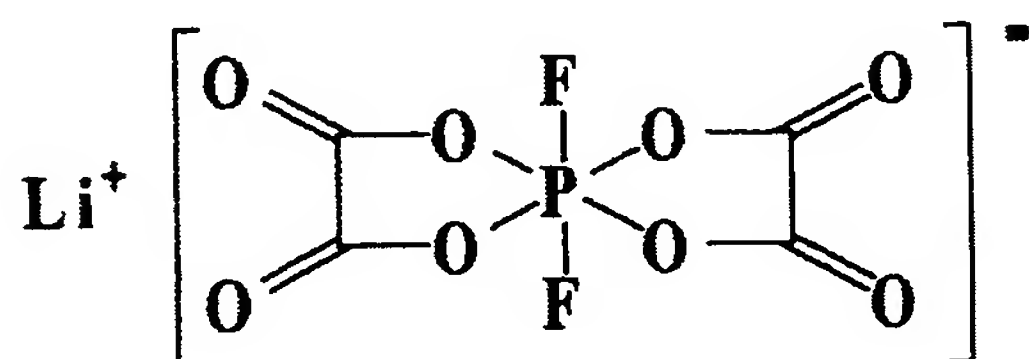
【0050】

実施例 5

プロピレンカーボネート中に LiBF_4 を 1.0 mol/l の濃度で溶解した溶液を調製した。この溶液中に下記の構造を有するリン酸リチウム誘導体を 1.0 wt\% となるように添加した電解液を調製した。

【0051】

【化11】



【0052】

次に、この電解液を用いて実施例1と同様に天然黒鉛を作用極、金属リチウムを対極及び参照極とした半電池を作製し、実際に電池の充放電試験を実施した。その結果、充放電が可能であり、天然黒鉛の重量基準で第1回目の充電容量として 370 mAh/g 、放電容量として 301 mAh/g という値が得られた。

【0053】

比較例 1

プロピレンカーボネート中に LiPF_6 を 1.0 mol/l の濃度で溶解した溶液を調製した。

【0054】

次に、この電解液を用いて実施例1と同様に天然黒鉛を作用極、金属リチウムを対極及び参照極とした半電池を作製し、実際に電池の充放電試験を実施した。

【0055】

その結果、電解液の分解が起こって、半電池の電位は 0 V まで到達することなく 0.6 V で停滞した。即ち、充放電が不可能であった。

【0056】

比較例 2

プロピレンカーボネート中に LiBF_4 を 1.0 mol/l の濃度で溶解した溶液を調製

した。

【0057】

次に、この電解液を用いて実施例1と同様に天然黒鉛を作用極、金属リチウムを対極及び参照極とした半電池を作製し、実際に電池の充放電試験を実施した。

【0058】

その結果、電解液の分解が起こって、半電池の電位は0Vまで到達することなく0.6Vで停滞した。即ち、充放電が不可能であった。

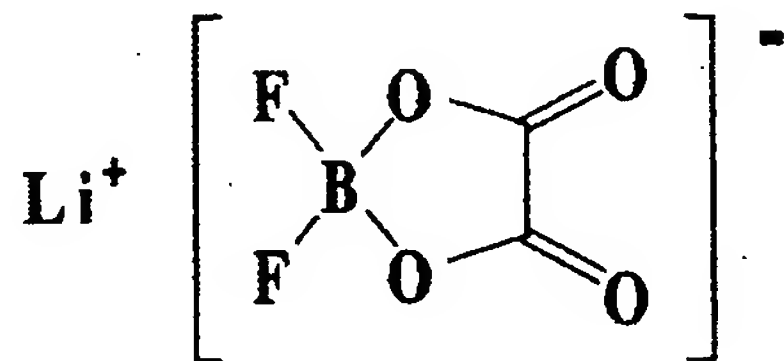
【0059】

実施例6

プロピレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒（体積比1：2）中にLiPF₆を0.5mol/lの濃度で溶解した溶液を調製した。この溶液中に下記の構造を有するホウ酸リチウム誘導体を15wt%となるように添加した電解液を調製した。

【0060】

【化12】



【0061】

次に、この電解液を用いて黒鉛を負極、LiCoO₂を正極としたリチウムイオン電池を次のような方法で作製した。

【0062】

黒鉛粉末90重量部に、バインダーとして10重量部のポリフッ化ビニリデン（PVDF）を混合し、さらにN,N-ジメチルホルムアミドを添加し、スラリー状にした。このスラリーを銅箔上に塗布して、150℃で12時間乾燥させることにより、試験用負極体とした。次に、LiCoO₂粉末90重量部に、バインダーとして5重量部のポリフッ化ビニリデン（PVDF）、導電材としてアセチレンブラックを5重量部混合し、さらにN,N-ジメチルホルムアミドを添加し、ペースト状にした。このペーストをアルミニウム箔上に塗布して乾燥させることにより、試験用正極体とした。そして、ポリエチレン製多孔質セパレータに電解液を浸み込ませてセルを組み立てた。

【0063】

次に、このセルを用いて以下のような条件で定電流充放電試験を実施した。環境温度60℃で充電、放電ともに電流密度0.35mA/cm²で行い、充電は、4.2V、放電は、3.0Vまで行った。その結果、200回充放電を繰り返したが200回目の容量は初回の89%という良好なサイクル特性を示した。

【0064】

また、同様のセルを新たに作製し、環境温度25℃、電流密度0.35mA/cm²で充電を行った後、-30℃に冷却し-30℃で放電を行ったところ、25℃の放電容量の50%の放電容量が得られた。

【0065】

実施例7

エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネートとトリメチルリン酸の混合溶媒（体積比25：55：20）中にLiPF₆を0.5mol/lの濃度で溶解した溶液を調製した。この溶液中に実施例1と同様の構造を有するホウ酸リチウム誘導体を10wt%となるように添加した電解液を調製した。

【0066】

次に、この電解液を用いて実施例6と同様に黒鉛を負極、LiCoO₂を正極としたリチ

10

30

40

50

ウムイオン電池を作製し、実施例 6 と 60℃での充放電サイクル試験を実施した。

【0067】

その結果、200回充放電を繰り返したが200回目の容量は初回の75%という良好なサイクル特性を示した。

【0068】

また、この電解液をろ紙にしみ込ませ、炎をあてて燃焼試験を行ったがトリメチルリン酸の効果により全く燃焼しなかった。

【0069】

実施例 8

エチレンカーボネート、アセトニトリルの混合溶媒（体積比1：2）中にLiPF₆を0.5mol/lの濃度で溶解した溶液を調製した。この溶液中に実施例 6 と同様の構造を有するホウ酸リチウム誘導体を1wt%となるように添加した電解液を調製した。

【0070】

次に、この電解液を用いて実施例 6 と同様に黒鉛を負極、LiCoO₂を正極としたリチウムイオン電池を作製し、実施例 1 と同様の条件で45℃での充放電サイクル試験を実施した。

【0071】

その結果、100回充放電を繰り返したが100回目の容量は初回の73%という良好なサイクル特性を示した。

【0072】

実施例 9

プロピレンカーボネート、ジメチルサルファイト{(CH₃O)₂SO}の混合溶媒（体積比1：2）中にLiPF₆を0.5mol/lの濃度で溶解した溶液を調製した。この溶液中に実施例 6 と同様の構造を有するホウ酸リチウム誘導体を15wt%となるように添加した電解液を調製した。

【0073】

次に、この電解液を用いて実施例 6 と同様に黒鉛を負極、LiCoO₂を正極としたリチウムイオン電池を作製し、実施例 1 と同様の条件で60℃での充放電サイクル試験を実施した。

【0074】

その結果、100回充放電を繰り返したが100回目の容量は初回の71%という良好なサイクル特性を示した。

【0075】

また、同様のセルを新たに作製し、環境温度25℃、電流密度0.35mA/cm²で充電を行った後、-40℃に冷却し-40℃で放電を行ったところ、25℃の放電容量の53%の放電容量が得られた。

【0076】

実施例 10

エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネートとトリメチルリン酸の混合溶媒（体積比25：55：20）中にLiPF₆を0.8mol/lの濃度で溶解した溶液を調製した。この溶液中に下記の構造を有するホウ酸リチウム誘導体を3wt%となるように添加した電解液を調製した。

【0077】

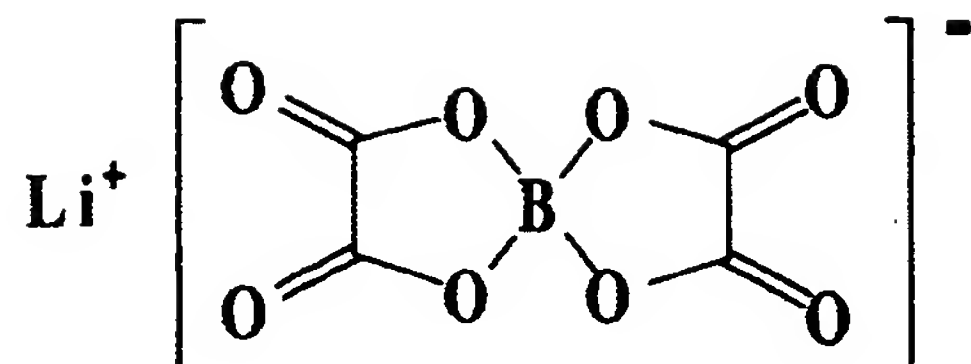
【化13】

10

20

30

40



【0078】

次に、この電解液を用いて実施例6と同様に黒鉛を負極、 LiCoO_2 を正極としたリチウムイオン電池を作製し、実施例6と同様の条件で60℃での充放電サイクル試験を実施した。

【0079】

その結果、200回充放電を繰り返したが200回目の容量は初回の72%という良好なサイクル特性を示した。

【0080】

また、この電解液をろ紙にしみ込ませ、炎をあてて燃焼試験を行ったがトリメチルリン酸の効果により全く燃焼しなかった。

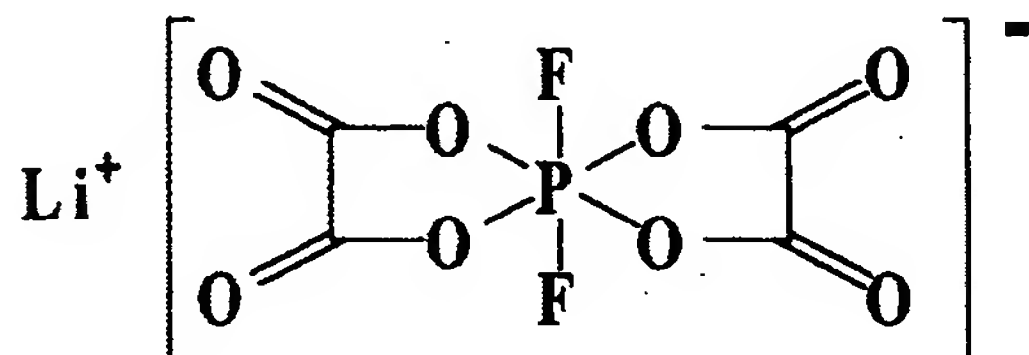
【0081】

実施例11

エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネートとトリメチルリン酸の混合溶媒（体積比25：55：20）中に LiPF_6 を0.8mol/lの濃度で溶解した溶液を調製した。この溶液中に下記の構造を有するリン酸リチウム誘導体を0.1wt%となるように添加した電解液を調製した。

【0082】

【化14】



【0083】

次に、この電解液を用いて実施例6と同様に黒鉛を負極、 LiCoO_2 を正極としたリチウムイオン電池を作製し、実施例6と同様の条件で60℃での充放電サイクル試験を実施した。

【0084】

その結果、200回充放電を繰り返したが200回目の容量は初回の70%という良好なサイクル特性を示した。

【0085】

また、この電解液をろ紙にしみ込ませ、炎をあてて燃焼試験を行ったがトリメチルリン酸の効果により全く燃焼しなかった。

【0086】

比較例3

プロピレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒（体積比1：2）中に LiPF_6 を1.0mol/lの濃度で溶解した溶液を調製した。

【0087】

次に、この電解液を用いて実施例6と同様に黒鉛を負極、 LiCoO_2 を正極としたリチウムイオン電池を作製し、実施例6と同様の条件で60℃での充放電サイクル試験を実施した。その結果、電解液の分解が起こって充放電が不可能であった。

【0088】

比較例 4

エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネートとトリメチルリン酸の混合溶媒（体積比 25 : 55 : 20）中に LiPF_6 を 1.0 mol/l の濃度で溶解した溶液を調製した。

【0089】

次に、この電解液を用いて実施例 6 と同様に黒鉛を負極、 LiCoO_2 を正極としたリチウムイオン電池を作製し、実施例 6 と同様の条件で 60°C での充放電サイクル試験を実施した。その結果、電解液の分解が起こって充放電が不可能であった。

【0090】

比較例 5

エチレンカーボネート、アセトニトリルの混合溶媒（体積比 1 : 2）中に LiPF_6 を 1.0 mol/l の濃度で溶解した溶液を調製した。

【0091】

次に、この電解液を用いて実施例 6 と同様に黒鉛を負極、 LiCoO_2 を正極としたリチウムイオン電池を作製し、実施例 6 と同様の条件で 60°C での充放電サイクル試験を実施した。その結果、電解液の分解が起こって充放電が不可能であった。

【0092】

比較例 6

エチレンカーボネート、ジメチルサルファイト $\{(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}\}$ の混合溶媒（体積比 1 : 2）中に LiPF_6 を 1.0 mol/l の濃度で溶解した溶液を調製した。

【0093】

次に、この電解液を用いて実施例 6 と同様に黒鉛を負極、 LiCoO_2 を正極としたリチウムイオン電池を作製し、実施例 6 と同様の条件で 60°C での充放電サイクル試験を実施した。

【0094】

その結果、20 回充放電を繰り返したところで充放電が不可能になった。

【0095】

また、同様のセルを新たに作製し、環境温度 25°C 、電流密度 0.35 mA/cm^2 で充電を行った後、 -40°C に冷却し -40°C で放電を行ったところ、全く放電できなかった。

【0096】

【発明の効果】

本発明の溶媒分解抑制方法によれば、電解液中に添加剤を混合するだけでリチウムイオン電池等の負極活物質、特に黒鉛と溶媒の分解反応を容易に抑制することができ、従来使用することが不可能であった溶媒の使用も可能になり、その結果、電気化学デバイスに従来にない新しい機能性を付与することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 6/16

H 0 1 M 6/18

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 6/16 A

H 0 1 M 6/18 E

H 0 1 G 9/00 3 0 1 D

テーマコード (参考)

Fターム(参考) 5H029 AJ07 AK02 AK03 AK05 AK16 AL02 AL06 AL07 AM03 AM04
 AM05 AM07 AM16 CJ08 HJ01 HJ02 HJ18
 5H050 AA13 BA05 BA16 BA17 BA18 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11
 CA20 CB02 CB07 CB08 HA01 HA02 HA18

THIS PAGE BLANK (USPTO)